

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11158276 A**

(43) Date of publication of application: **15.06.99**

(51) Int. Cl

C08G 73/10
B29C 41/12
B32B 15/08
B32B 27/34
C08J 5/18
C08K 3/10
C08L 79/08
// B29K 77:00
B29L 7:00

(21) Application number: **09328460**

(71) Applicant: **UBE IND LTD**

(22) Date of filing: **28.11.97**

(72) Inventor: **YAMAGUCHI HIROAKI**
OZAWA HIDEO
WATAKABE HIDEJI

(54) **POLYIMIDE FILM IMPROVED IN ADHESIVENESS, AND ITS PRODUCTION AND LAMINATE THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyimide film excellent in adhesiveness by specifying its Al content and completing its thermal treatment.

SOLUTION: The Al content of a film comprising arom. tetracarboxylic acid residues and arom. diamine residues is made to be 1-1,000 ppm, pref. 4-1,000 ppm. and the thermal treatment of the film is completed. The film can

be produced by reacting an arom. tetracarboxylic dianhydride with an arom. diamine in an org. solvent, homogeneously dissolving an Al compd. (e.g. aluminum hydroxide) in the resulting polyamic acid soln., casting the resulting dope on a carrier, thermally drying and peeling thus formed film from the carrier, and subjecting the dry film to imidization under heating at 420°C or higher for 2-30 min or by coating a self-supporting film obtd. from a polyamic acid soln. with a soln. contg. the Al compd., drying the coated film, and subjecting it to imidization as above-mentioned.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平11-158276

(43)公開日 平成11年(1999)6月15日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 G 73/10
B 29 C 41/12
B 32 B 15/08
27/34
C 08 J 5/18 C F G

識別記号

F I

C 08 G 73/10
B 29 C 41/12
B 32 B 15/08
27/34

C 08 J 5/18 C F G

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-328460

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(22)出願日 平成9年(1997)11月28日

(72)発明者 山口 裕章

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 小沢 秀生

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 渡壁 秀治

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(54)【発明の名称】接着性の改良されたポリイミドフィルム、その製法およびその積層体

(57)【要約】

【目的】放電処理のような複雑な操作を必要としない接着性の改良されたポリイミドフィルム、その製法および積層体を提供することである。

【構成】アルミニウムを含有するとともに高温加熱処理が完了してなる接着性を改良したポリイミドフィルムを得る、またポリアミック酸溶液に可溶なアルミニウム化合物を含む自己支持性フィルムを加熱・イミド化してポリイミドフィルムを得る、また金属箔との積層体を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィルムのアルミニウム含有量が1-1000 ppmであって、加熱処理を完了してなる接着性の改良されたポリイミドフィルム。

【請求項2】 フィルムが芳香族テトラカルボン酸残基と芳香族ジアミン残基とから形成されている請求項1記載の接着性の改良されたポリイミドフィルム。

【請求項3】 フィルム形成用ポリアミック酸溶液にアルミニウム化合物を添加して均一に溶解したドープ液をキャスティングした後加熱乾燥するか、ポリアミック酸溶液から得られた自己支持性フィルムにアルミニウム化合物を含む溶液を塗布した後乾燥して得られたアルミニウム成分を含有する乾燥フィルムを、420℃以上の温度で加熱してイミド化を完了させてフィルム表面のアルミニウム含有量が1-1000 ppmであるポリイミドフィルムを形成することを特徴とする接着性の改良されたポリイミドフィルムの製法。

【請求項4】 成形体のアルミニウム含有量が1-1000 ppmであって、加熱処理を完了してなる接着性の改良されたポリイミド成形体の片面または両面に耐熱性接着剤によって金属箔が積層されている積層体。

【請求項5】 成形体が芳香族テトラカルボン酸残基と芳香族ジアミン残基とから形成されているポリイミドフィルムである請求項1記載の接着性の改良された積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、アルミニウムを含有するとともに高温加熱処理が完了してなる接着性を改良したポリイミドフィルム、その製法およびその積層体に関するものであり、特に放電処理などの複雑な工程を必要としない接着性の改良されたポリイミドフィルム、その製法および金属箔とポリイミドフィルムなどの成形体とを耐熱性接着剤を介して接着した積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリイミドフィルムは、熱的性質および電気的性質に優れているため、電子機器類の用途に広く使用されている。しかし、ポリイミドフィルムは、通常電子分野で使用される接着剤では大きな接着強度が得られず、金属蒸着やスパッタリングして金属層を設けても剥離強度の大きな積層体が得られないという問題がある。

【0003】 このポリイミドフィルムの有する低い接着性を改良するために種々の試みがなされている。例えば、特開平4-261466号公報、特開平6-299883号公報、特表平7-503984号公報には、錫、ビスマスまたはアンチモニーの化合物を0.02-1重量%含んでいる接着性を改良したポリイミドフィルムが記載されている。しかし、これらのポリイミドフィ

ルムは電気絶縁性などの電気特性が低下する恐れがある。また、特開昭59-86634号公報、特開平2-134241号公報には、ポリイミドフィルムのプラズマ放電処理による接着性の改良技術が記載されている。しかし、この放電処理では、ポリイミドフィルムの接着性改良効果が不十分な場合があり、複雑な後処理工程が必要で生産性が低い。さらに、特開平1-214840号公報には、ポリイミドフィルムのアルミニウムキレート化合物膜形成による接着性改良技術が記載されている。しかし、上記公報によれば、接着性を発現した工程の後で高温加熱処理が必要であり、ポリイミドフィルムの一般的な電子機器分野には使用できない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 この発明の目的は、芳香族ポリイミドフィルムの有する熱的性質および電気的性質などの優れた特性を保持したままで電子分野に使用可能であって、接着性（スパッタリング性および金属蒸着性を含む）の良好なポリイミドフィルム、その製法および積層体を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち、この発明は、フィルムのアルミニウム含有量が1-1000 ppmであって、加熱処理を完了してなる接着性の改良されたポリイミドフィルムに関する。

【0006】 また、この発明は、フィルム形成用ポリアミック酸溶液にアルミニウム化合物を添加して均一に溶解したドープ液をキャスティングした後加熱乾燥するか、ポリアミック酸溶液から得られた自己支持性フィルムにアルミニウム化合物を含む溶液を塗布した後乾燥して得られたアルミニウム成分を含有する乾燥フィルムを、420℃以上の温度で加熱してイミド化を完了させてフィルムのアルミニウム含有量が1-1000 ppmであるポリイミドフィルムを形成することを特徴とする接着性の改良されたポリイミドフィルムの製法に関する。

【0007】 さらに、この発明は、成形体のアルミニウム含有量が1-1000 ppmであって、加熱処理を完了してなる接着性の改良されたポリイミド成形体の片面または両面に耐熱性接着剤によって金属箔が積層されている積層体に関する。

【0008】 この発明において、ポリイミドフィルムまたはポリイミド成形体を構成するポリイミドとしては、特に制限はなく、例えば、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとから得られる任意の芳香族ポリイミドが使用できる。これらの一部を脂環族テトラカルボン酸二無水物あるいは脂肪族ジアミンで置き換えたものも使用できる。また、これらの一部を4-アミノフタル酸、4-アミノ-5-メチルフタル酸、4-(3,3'-ジメチル-4-アニリノ)フタル酸などのアミノジカルボン酸で置き換えて反応させたものであってもよ

い。

【0009】前記の芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば3, 4, 3', 4'ービフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下単にs-B PDAと略記することもある。）、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物（オキシジフタル酸二無水物）などが挙げられる。前記の芳香族ジアミンとしては、例えばパラフェニレンジアミン、4, 4'ージアミノジフェニルエーテルが挙げられる。その一部を4, 4'ージアミノジフェニルスルフィド、4, 4'ージアミノベンゾフェノン、4, 4'ージアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、1, 4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、4, 4'ービス（4-アミノフェニル）ジフェニルエーテル、4, 4'ービス（4-アミノフェニル）ジフェニルスルホン、4, 4'ービス（4-アミノフェニル）ジフェニルスルフィド、4, 4'ービス（4-アミノフェニル）ジフェニルメタン、4, 4'ービス（4-アミノフェノキシ）ジフェニルエーテル、4, 4'ービス（4-アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、4, 4'ービス（4-アミノフェノキシ）ジフェニルスルフィド、4, 4'ービス（4-アミノフェノキシ）ジフェニルメタン、2, 2-ビス【4-（アミノフェノキシ）フェニル】プロパン、2, 2-ビス【4-（4-アミノフェノキシ）フェニル】ヘキサフルオロプロパンなどの複数のベンゼン環を有する柔軟な芳香族ジアミン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカンなどの脂肪族ジアミン、キシレンジアミンなどのジアミンによって置き換えられてもよい。

【0010】特に、ポリイミドとして、3, 3', 4, 4'ービフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンとから得られるポリイミド、ピロメリット酸二無水物と3, 3', 4, 4'ービフェニルテトラカルボン酸二無水物またはベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物との芳香族テトラカルボン酸成分とパラフェニレンジアミンまたはパラフェニレンジアミン（PPDと略記することもある）と4, 4'ージアミノジフェニルエーテル（DADEと略記することもある）との芳香族ジアミン成分とから製造されるポリイミドが低熱線膨張係数（通常50-250°Cの範囲で、 1×10^{-5} - 2×10^{-5} cm/cm/°Cである）であるため好適に使用される。共重合体の場合、PPD/DADE（モル比）は100/0-15/85であることが好ましい。ポリイミドは、単独重合、ランダム重合、ブロック重合、あるいはあらかじめ2種類以上のポリアミック酸を合成しておきポリアミック酸溶液を混合し反応を完了させる、いずれの方法によっても達成される。

【0011】この発明においては、ポリイミドフィルム

またはポリイミド成形体のアルミニウム（アルミニウムの形態としては、酸化アルミニウムとして存在していると考えられる）の割合（アルミニウム金属換算）が1-1000 ppm、好ましくは4-1000 ppmであることが必要である。前記のポリイミドフィルムまたはポリイミド成形体表面のアルミニウムの量が1 ppm以下では接着性の改良が十分ではなく、1000 ppm以上ではポリイミドフィルムの機械的特性が低下し、接着性も低下するので好ましくない。

【0012】この発明の前記の割合でアルミニウムを含有し加熱処理を完了してなる接着性の改良されたポリイミドフィルムは、例えば、前記各成分を使用し、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物の略等モル量を、有機溶媒中で反応させてポリアミック酸の溶液（均一な溶液状態が保たれていれば一部がイミド化されていてもよい）とし、該ポリアミック酸の溶液にアルミニウム化合物を添加して均一に溶解したドープ液を支持体にキャストイングした後加熱乾燥した後支持体から剥離した乾燥フィルム、あるいはポリアミック酸溶液から得られた自己支持性フィルムにアルミニウム化合物を含む溶液を塗布した後乾燥して得られたアルミニウム成分を含有する乾燥フィルムを、420°C以上、好ましくは430-520°Cの温度で、好適には2-30分間程度加熱してイミド化を完了させてフィルムのアルミニウム含有量が1-1000 ppmである厚み25-125 μm、特に45-125 μm程度のポリイミドフィルムを形成することによって接着性の改良されたポリイミドフィルムを得ることができる。

【0013】前記のアルミニウム化合物としては、ポリアミック酸溶液に可溶性のアルミニウム化合物を好適に使用することができる。これらのアルミニウム化合物としては、例えば水酸化アルミニウムや、アルミニウムモノエチルアセテートジソプロピレート、アルミニウムジエチルアセテートモノイソプロピレート、アルミニウムトリアセチルアセトネート、アルミニウムトリエチルアセトアセテート、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムブチレートなどの有機アルミニウム化合物が挙げられ、特に有機アルミニウム化合物としてはアルミニウムトリアセチルアセトナートが好ましい。

【0014】この発明の方法において、自己支持性フィルムにアルミニウム化合物を含む溶液を塗布する場合には、塗布するアルミニウム化合物の濃度は0.01-5重量%程度、特に0.02-5重量%程度であることが好ましい。前記の塗布液に使用する溶媒としては、特に制限はなく、アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、ケトン系溶媒、エーテリ系溶媒、アミド系溶媒を使用することができる。

【0015】前記の自己支持性フィルムは、例えば前記の酸成分およびジアミン成分を有機溶媒中、約100°C以下、特に20-60°Cの温度で反応させてポリアミック

ク酸の溶液とし、このポリアミック酸の溶液をドープ液として使用し、そのドープ液を支持体に流延し、70-200℃程度に乾燥して薄膜を形成し、支持体から剥離して得ることができる。この剥離を容易に行うことができるよう、有機リン化合物、例えば亜リン酸トリフェニル、リン酸トリフェニル等をポリアミック酸重合時に固形分（ポリマー）濃度に対して0.01-1%の範囲で添加することができる。

【0016】前記のポリアミック酸製造に使用する有機溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチルカプロラクタムなどが挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0017】また、前記のイミド化促進の目的で、原料溶液中に塩基性有機化合物を添加することができる。例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、トリエチルアミン等をポリアミック酸重合時に固形分濃度に対して0.1-10重量%の割合で使用することができる。

【0018】この発明の金属箔積層体は、前記ポリイミド製のフィルム、板や種々の形状の成形体にアルミニウムを1-1000ppm含有し加熱処理を完了した接着性の改良されたポリイミドフィルム等の成形体の片面あるいは両面に、耐熱性接着剤層を設け、さらに金属箔を重ね合わせ、加熱・加圧して得ることができる。前記の耐熱性接着剤としては、電子分野で使用されている耐熱性接着剤であれば特に制限はなく、例えばポリイミド系接着剤、エポキシ変性ポリイミド系接着剤、フェノール樹脂変性エポキシ樹脂接着剤、エポキシ変性アクリル樹脂系接着剤、エポキシ変性ポリアミド系接着剤などが挙げられる。この耐熱性接着剤層はそれ自体電子分野で実施されている任意の方法が設けることができ、例えば前記のポリイミドフィルム、成形体に接着剤溶液を塗布・乾燥してもよく、別途に形成したフィルム状接着剤と張り合わせてもよい。

【0019】この発明において使用する金属箔としては単一金属あるいは合金、例えば、銅、アルミニウム、金、銀、ニッケル、ステンレスの箔、メッキ層など各種金属箔、メッキ層が挙げられるが、好適には圧延銅、電解銅などがあげられる。金属箔の厚さは特に制限はないが、0.1μm-10mm、特に10-60μmが好ましい。

【0020】この発明の積層体には、他の基材、例えばセラミックス、ガラス基板、シリコンウエハー等同種あるいは異種の金属あるいはポリイミドフィルムなどの成形体をさらに耐熱性接着剤によって接着してもよい。

【0021】この発明によって得られる接着性の改良さ

れたポリイミドフィルムおよび積層体は簡単な操作によって、ポリイミド自体の物性を維持し、良好な接着性を有しているので電子分野の材料として好適に使用することができる。

【0022】

【実施例】以下、この発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。熱膨張係数は昇温速度10℃/分にて測定した。ポリイミドフィルム中のアルミニウム含量は次に示すICP発光分析で測定した。試料（約1g）を燃焼炭化・灰化後酸溶解し、ICP発光分析法（プラズマ励起発光分光分析法）により、（株）京都光研製の分析装置（UOP-1 MARK-2型）を用いて定量した。

【0023】ポリイミドフィルム形成用ドープの合成例
攪拌機、窒素導入管および還流管を備えた300mlガラス製反応容器に、N、N-ジメチルアセトアミド18.3gおよび0.1gのリン酸化合物（セパール365-100 中京油脂株式会社製）を加え、攪拌および窒素流通下、パラフェニレンジアミン10.81g（0.1000モル）を添加し、50℃に保温し完全に溶解させた。この溶液に3, 3', 4, 4' - ピフェニルテトラカルボン酸二無水物29.229g（0.09935モル）を発熱に注意しながら逐々に添加し、添加終了後50℃に保ったまま5時間反応を続けた。この後、3, 3', 4, 4' - ピフェニルテトラカルボン酸2水和物0.2381g（0.00065モル）を溶解させた。得られたポリアミック酸溶液は褐色粘調液体であり、25℃における溶液粘度は約1500ポイズであった。このドープから別途製造したポリイミドフィルムの単一の層（50μm）として50-200℃での熱膨張係数は $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm/cm/}^{\circ}\text{C}$ であった。

【0024】積層体の製造例-1

電解銅箔（三井金属鉱業株式会社製、3EC-3）とポリイミドフィルムとの間に接着シート（デュポン社製、Pyraulux WA、厚み μm ）を挟み、20kg/cm²、180℃、1分間の条件で加熱圧着した後、180℃の熱風オーブン中で30分間後熱処理し、冷却して積層体を得た。この積層体について、T-ピール強度（25℃）を測定した。

【0025】積層体の製造例-2

ポリイミドフィルム表面を通常の前処理した後、電子ビーム蒸着法によって銅薄膜を形成した。ホルダーサイズに切り出したフィルムを蒸着装置内に設置後、基板温度150℃、真空度 $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下、原料銅純度4N、蒸着速度約10-25オングストローム/秒の条件下0.2μmの厚みの銅膜を堆積した。さらに、その上に電解メッキで10μmの銅層を形成した。この積層体について、2規定の塩酸で5分間浸漬後、T-ピール強度（25℃）を測定した。

【0026】実施例1-4

前記のポリアミック酸溶液をガラス基板上に流延塗布し、150℃で10分間乾燥し、基板から剥がししてフレーム上に拘束して、表1、表2に示した濃度のアルミニウムトリアセチルアセトナートのトルエン溶液を塗布した後、200℃で3分間、300℃で3分間、480℃で4分間熱処理して厚み50μmのポリイミドフィルムを得た。このフィルムを使用し、積層体を得た。結果をまとめて表1、表2に示す。

【0027】実施例5

前記のポリアミック酸溶液中に表1、表2に示す量の水酸化アルミニウムを添加して均一に溶解したドープをガラス基板上に流延塗布し、150℃で10分間乾燥し、基板から剥がししてフレーム上に拘束して、200℃で3分間、300℃で3分間、480℃で4分間熱処理して厚み50μmのポリイミドフィルムを得た。このフィルムを使用し、積層体を得た。結果をまとめて表1、表2に示す。

【0028】実施例6-11

前記のポリアミック酸溶液中に表1、表2に示す量の水酸化アルミニウムを添加して均一に溶解したドープをガラス基板上に流延塗布し、150℃で10分間乾燥し、基板から剥がししてフレーム上に拘束して、表1、表2に示した濃度のアルミニウムトリアセチルアセトナートのトルエン溶液を塗布した後、200℃で3分間、300℃で3分間、480℃で4分間熱処理して厚み50μmのポリイミドフィルムを得た。このフィルムを使用し、積層体を得た。結果をまとめて表1、表2に示す。

mのポリイミドフィルムを得た。このフィルムを使用し、積層体を得た。結果をまとめて表1、表2に示す。

【0029】実施例12-13

前記のポリアミック酸溶液をガラス基板上に流延塗布し、150℃で10分間乾燥し、基板から剥がししてフレーム上に拘束して、表1、表2に示した濃度のアルミニウムキレート化合物（川研ファインケミカル株式会社製、ALCH）のDMAc溶液を塗布した後、200℃で3分間、300℃で3分間、480℃で4分間熱処理して厚み50μmのポリイミドフィルムを得た。このフィルムを使用し、積層体を得た。結果をまとめて表1、表2に示す。

【0030】また、各実施例で得られたポリイミドフィルムについて、引張強度、伸び、耐屈曲性、絶縁性を確認したところ従来公知のポリイミドフィルムをほぼ同等であった。

【0031】比較例1

ポリアミック酸溶液をガラス基板上に流延塗布し、150℃で10分間乾燥し、基板から剥がしてフレーム上に拘束して200℃で3分間、300℃で3分間、480℃で4分間熱処理して厚み50μmのポリイミドフィルムを得た。このフィルムを使用し、積層体を得た。結果をまとめて表1、表2に示す。

【0032】

【表1】

添加した 水酸化アルミ ニウム量 (対固形分) 重量ppm	塗布液 アルミニウム 化合物濃度 重量%	フィルムのアル ミニウム濃度 ppm	接着剤によ る積層体の ピール強度 (A面) kg/cm
1	—	0.02	6
実2	—	1	300
6	10	0.02	10
施7	10	0.2	65
8	10	1	300
例9	100	0.2	100
10	100	1	350
比1 較 例	—	—	0.1
			0.6

a) B面を接着面とした場合、いずれもピール強度が1.5kg/cmである。

b) ピール強度1.5kg/cmの場合、剥離面はいずれも接着剤と銅箔の界面である。

c) A面：流延時の空気面（フリー面）
B面：流延時の基板面

【0033】

【表2】

11

12

	添加した 水酸化アルミ ニウム量 (対固形分) 重量ppm	塗布液 アルミニウム 化合物濃度 重量%	フィルムのアルミ ニウム濃度 (接着面) ppm	蒸着法によ る積層体の ピール強度 kg/cm
3	—	2	600 (塗布面)	2.5
実4	—	1.75	510 (塗布面)	2.0
5	1.0	—	4 (B面)	1.6
施11	1.00	0.2	6.5 (塗布面)	2.0
12	—	2 (dip)	500 (塗布面)	2.0
例13	—	3 (dip)	730 (塗布面)	2.0
比 較1 例	—	—	0.1	×

a) dip: 塗布をドブづけで行った。

b) ピール強度1.5kg/cm以上の場合、剥離面はいずれも接着剤
と鋼の界面である。

c) ×: 2規定塩酸に浸漬中に剥離

d) B面: 流延時の基板面

【0034】

【発明の効果】この発明によれば、簡単な操作によつて、接着性の改良されたポリイミドフィルムおよび積層体を得ることができる。

【0035】また、この発明によれば、ポリイミド自体の物性を維持しており、良好な接着性を有する接着性の改良されたポリイミドフィルムおよび積層体を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 08 K 3/10

C 08 K 3/10

C 08 L 79/08

C 08 L 79/08

Z

// B 29 K 77:00

B 29 L 7:00